UEBER

DIE MELANURENSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT LEIPZIG

VORGELEGT

VON

MAX STRIEGLER

AUS SÖMNITZ BEI OSCHATZ.

LEIPZIG,

DRUCK VON METZGER & WITTIG.

1885.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545809_0110

Von den organischen stickstoffhaltigen Verbindungen ist die Gruppe der aus dem Melam und Mellon, jenen eigenthümlichen Calcinationsprodukten des Rhodanammoniums, entstehenden Körper wenig bearbeitet worden: ein Gebiet, welches, schon von Liebig uns erschlossen, seit seinen Arbeiten und denen seiner Schüler fast vollständig brach gelegen hat.

Wenn ich gerade die Melanurensäure aus der nicht unbedeutenden Anzahl der hierher gehörigen Verbindungen herausgegriffen habe, um sie einer eingehenderen Untersuchung zu unterwerfen, so geschah dies einmal in Hinblick darauf, dass diese Säure sich ihrer Zusammensetzung nach an eine ziemlich genau bekannte Verbindung, die Cyanursäure, enger anzuschliesen schien; dann auch, weil die Melanurensäure von den aus dem Melam etc. entstehenden Verbindungen noch am besten gekannt ist, und schliesslich mit Rücksicht darauf, dass dieselbe mit ihrer Fähigkeit, als Säure sowohl, wie auch als Basis fungiren zu können, manche Seiten für eine eingehendere chemische Untersuchung darbot.

Die Melanurensäure wurde zuerst beobachtet und beschrieben von Liebig und Wöhler[1]), als sie die Producte der trockenen Destillation des Harnstoffes einer genauen Untersuchung unterwarfen.

Dann wurde die Melanurensäure dargestellt von Gabriel[2]), welcher die Angaben Liebig's und Knapp's über die Darstellung des Ammelids controllirte, anstatt dieses Körpers

[1]) Ann. Chem. Pharm. **54**, 371.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **8**, 1165.

aber nur Melanurensäure erhalten konnte. Er stellte das salpetersaure und salzsaure Salz derselben dar und analysirte dieselben.

Jäger[1]) fand, dass Melanurensäure nur durch Erhitzen des Melams mit conc. Schwefelsäure auf 150° entsteht; er erhielt ferner aus der Lösung des salpetersauren Salzes oder der reinen Säure in conc. Ammoniak nadelförmige Krystalle von melanurensaurem Ammon, die er aber ihrer leichten Zersetzlichkeit wegen nicht analysiren konnte.

Volhard[2]) beobachtete, dass die Salze der Melanurensäure mit Alkalien oder alkalischen Erden als Basis schön krystallisiren, während die Salze mit Oxyden schwerer Metalle als Basis in Wasser unlösliche Niederschläge bilden.

Ausserdem erhielten C. O. Cech und B. Dehmel[3]) die Melanurensäure bei der Einwirkung von Bromcyan auf Cyanamid.

Darstellung der Melanurensäure.

Gabriel nnd Jäger gaben zuerst eine Anleitung zur Darstellung der Melanurensäure in grösserem Maasstabe; besonders Jäger beschreibt die Gewinnung und Reinigung der Säure sehr genau. Er löst rohes Melam in 6 Theilen conc. Schwefelsäure, erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann auf dem Wasserbade: schliesslich erhitzt er auf dem Sandbade, bis 150°, wobei unter plötzlicher Temperaturerhöhung auf 210° eine starke Reaction stattfindet, giesst dann das Product in Weingeist und wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser aus.

Da die Anwendung von Alkohol mancherlei Uebelstände mit sich bringt, ausserdem das Auskochen mit Wasser für die Darstellung grösserer Quantitäten zu zeitraubend ist, so habe ich das Verfahren Jäger's in verschiedenen Punkten abgeändert.

Die Methode, nach welcher ich reine Melanurensäure

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **9**, 1554.

[2]) Journ. f. prakt. Chem [2] **11**, 25. Ber. Berl. chem. Ges. **7**, 100.

[3]) Ber. Berl. chem. Ges. **11**, 25.

gewonnen habe, gründet sich auf die Darstellung der schwefelsauren Melanurensäure und Verwandeln derselben in melanurensaures Ammon.

Das Melam erhielt ich durch Erhitzen von Rhodanammonium (meist 400 Grm.) in einem geräumigen hessischen Tiegel auf einem kleinen Gasofen während etwa 4 Stunden, bis die Masse gelb geworden war und keine flüchtigen Producte mehr entwickelte.

Die Calcination des Rhodanammoniums in einem Kolben oder einer Retorte im Metallbade vorzunehmen, was ich zuerst versuchte, ist nicht räthlich, da Glasgefässe kaum 2 bis 3 Operationen aushalten, in vielen Fällen schon beim ersten Versuche springen, und so einen grossen Verlust an Material herbeiführen.

Gewöhnlich erhielt ich aus 400 Grm. Rhodanammonium 100 Grm. rohes Melam, die Ausbeute betrug demnach 25%.

Das so dargestellte Melam ist ohne weiteres geeignet zur Darstellung der Melanurensäure. 109 Grm. desselben werden in einem Kolben von etwa 1 Lit. Capacität gegeben und nach und nach 300 Grm. conc. Schwefelsäure zugesetzt. Die Masse erhitzt sich unter Entwicklung sehr bedeutender Mengen eines brennbaren Gases (CS_2) und schliesslich löst sich das Melam fast vollständig auf. Die Lösung wird im Sandbade erhitzt, bis sich wieder starke Gasentwicklung zeigt (etwa bei 190°), nach 5 Minuten dauernder Einwirkung erkalten gelassen und schliesslich unter fortwährendem Umrühren in ein geräumiges Becherglas, das 1 Lit. Wasser enthält, eingegossen. Die Lösung ist meist vollständig klar, doch nach 24 stündigem Stehen haben sich Krystalle von schwefelsaurer Melanurensäure ausgeschieden, die gelbliche Krusten oder sehr schöne, kugelige Aggregate bilden.

Die Krystalle werden abgesaugt, ausgewaschen und noch feucht in einer Reibschaale zu einem feinen Brei zerrieben. Die Masse wird mit conc. Ammoniak bis zur völligen Auflösung gekocht und filtrirt. Aus dem Filtrat krystallisiren beim Erkalten prachtvolle, seideglänzende Nadeln aus. Ist

die Lösung nur einigermaassen concentrirt, so gesteht die ganze Flüssigkeit zu einer verfilzten Krystallmasse.

Die Nadeln werden über Glaswolle abgesaugt, erst an der Luft, und dann bei 100° getrocknet. Schon an der Luft zerfallen sie zu einem zarten, weissen Pulver, das bei 100° getrocknet, reine Melanurensäure darstellt.

Um die Reinheit des Productes zu constatiren, wurde eine Stickstoffbestimmung damit vorgenommen.

0,0520 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben bei 24° und 725 Mm. Barometerstand 20 Ccm. Stickstoff, also 0,02276 Grm. = 43,5 %.

Berechnet:	Gefunden:
43,8 %	43,5 %.

Die Ausbeute an reiner Melanurensäure betrug 40 Grm. auf 100 Grm. Melam oder 400 Grm. Rhodanammonium, demnach 40 % des Melams oder 10 % des angewandten Rhodanammoniums.

Die reine Melanurensäure ist ein weisses, kreideähnliches Pulver, in Wasser nur sehr wenig, in den übrigen, gewöhnlich angewendeten Lösungsmitteln gar nicht löslich. Dagegen giebt sie schon mit sehr wenig conc. Schwefelsäure eine dickflüssige Lösung; verdünnte Schwefelsäure löst sie nur schwierig in der Kälte, leichter in der Wärme auf, ebenso verhält sich Essigsäure; Salpetersäure und Salzsäure lösen sie sehr leicht auf; noch leichter aber die Alkalien uud Ammoniakflüssigkeit.

Mit verdünnten Säuren, schon mit Essigsäure, längere Zeit gekocht, zersetzt sie sich in Ammoniak und Cyanursäure, durch Kochen mit verdünnter Kali- oder Natronlauge findet dieselbe Zersetzung statt, dagegen konnte selbst nach mehrtägigem Kochen mit Barythydrat oder Kalkhydrat eine Bildung von Cyanursäure nicht nachgewiesen werden.

Aus weiter unten entwickelten Gründen bin ich der Meinung, dass die Melanurensäure ein doppelt so grosses Molekulargewicht besitzt, als bisher angenommen ist, dass also ihre Zusammensetzung durch die Formel $C_6N_8H_8O_4$ ausgedrückt wird.

Salze der Melanurensäure.

Die Melanurensäure kann als Basis sowohl, wie auch als Säure in Salzen fungiren, und beide Reihen liefern eine Anzahl wohl characterisirter Salze.

A. Salze, in denen die Melanurensäure als Basis fungirt.

Schwefelsaure Melanurensäure.

Die schwefelsaure Melanurensäure bildet warzige oder kugelige Krystallaggregate, die etwas gelblich gefärbt sind. Sie ist in reinem Wasser nicht, wohl aber in verdünnter Schwefelsäure unzersetzt löslich. Behufs ihrer Darstellung löst man reine Melanurensäure in dem doppelten Gewicht conc. Schwefelsäure, und schüttet die Lösung in die vierfache Menge Wasser, worin sie sich vollkommen auflöst. Nach mehrstündigem Stehen ist das Salz auskrystallisirt. Man sammelt die Krystalle auf einem Filter, lässt abtropfen, vermeidet aber, sie mit reinem Wasser auszuwaschen. Die lufttrockenen Krystalle stellen reine, schwefelsaure Melanurensäure mit 3 Mol. Krystallwasser dar.

Die Schwefelsäurebestimmung ergab:

0,7280 Grm. des Salzes gaben 0,4062 Grm. $BaSO_4$ = 0,1394 Grm SO_3 = 19,17 % SO_3.

1,0049 Grm. des Salzes gaben 0,5439 Grm. $BaSO_4$ = 0,1970 Grm. SO_3 = 19,67 % SO_3.

	Berechnet auf:	Gefunden:	
	$C_6N_8H_8O_4$, $H_2SO_4 + 3H_2O$	I	II
SO_3	19,61 %	19,17 %	19,67 %

Eine Bestimmung des Krystallwassers war nicht möglich, da das Salz schon bei 100° einen Theil seiner Schwefelsäure verliert. Man kann dies sehr leicht daran erkennen, dass Filtrirpapier, auf dem man die Substanz bei 100° trocknet, vollständig verkohlt wird, selbst dann, wenn man das Präparat ausgewaschen hat.

Auch beim Behandeln mit reinem Wasser verliert das Salz einen Theil seiner Schwefelsäure.

Salpetersaure Melanurensäure.

Die salpetersaure Melanurensäure gewinnt man durch Auflösen von reiner Melanurensäure oder von melanurensaurem Ammon in starker Salpetersäure und Auskrystallisirenlassen. So dargestellt, bildet sie feine, weisse Blättchen von perlmutterartigem Glanz, die an der Luft bald matt werden infolge einer geringen Zersetzung unter Entweichen von Salpetersäure.

Auch in verdünnter Salpetersäure löst sich die Melanurensäure auf, doch scheint diese Auflösung nicht das Salz als solches, sondern freie Melanurensäure zu enthalten, da beim Erkalten nur freie Melanurensäure sich ausscheidet. Erst wenn man die Lösung bis zu einem bestimmten Grade concentrirt, erhält man beim Erkalten Krystalle des salpetersauren Salzes. Andererseits fällt beim Verdünnen der Lösung des letzteren mit kaltem Wasser reine Melanurensäure aus, die, mit Wasser einige Male ausgewaschen, keine Reaction auf Salpetersäure mehr giebt.

Mit dem durch Filtrirpapier möglichst getrockneten Salz wurde eine Stickstoffbestimmung vorgenommen.

0,1250 Grm. des Salzes ergaben bei 21° und 760 Mm. Barometerstand 39,4 Ccm. N = 0,0448 Grm. N = 35,89 % N.

	Berechnet auf: $C_6N_8H_8O_4$, $2HNO_3$	Gefunden:
N	36,67 %	35,89 %.

Salzsaure Melanurensäure.

Löst man Melanurensäure in mässig starker Salzsäure auf, so krystallisirt beim Erkalten salzsaure Melanurensäure in feinen Nadeln oder mitunter auch in derben, kugeligen Aggregaten aus. Das Salz verliert bei 100° unter Zurücklassung reiner Melanurensäure seinen sämmtlichen Chlorwasserstoff.

Bei dem Versuche, den Chlorgehalt des Salzes durch Silberlösung zu bestimmen, erhielt ich merkwürdiger Weise stets zu niedrige Resultate, was jedoch später durch die Beobachtung genügend aufgeklärt wurde, dass Chlorsilber von salpetersaurer Melanurensäure in nicht unbeträchtlicher Menge gelöst wird. Man kann dies schon aus der Beobach-

tung schliessen, das Salzsäure, in geringer Menge zu einer Lösung von melanurensaurem Silber in Salpetersäure gesetzt, keinen Niederschlag von Chlorsilber hervorbringt.

Der Chlorwasserstoff wurde deswegen einfach aus dem Gewichtsverlust bestimmt, den das Salz bei 120° erleidet.

0,9415 Grm. des Salzes ergaben, bei 120° getrocknet, 0,2140 Grm. Gewichtsverlust, = 22,3 %.

	Berechnet auf $C_6N_8H_8O_4 + 2HCl$	Gefunden:
HCl:	22,19 %	22,3 %.

B. Salze, in denen die Melanurensäure als Säure fungirt.

Die Melanurensäure bildet mit Basen zwei Reihen Salze, solche mit einem, und solche mit zwei Atomen Metall (M^I). Das Studium dieser Salze ergab, dass nicht sämmtlicher Wasserstoff durch Metall ersetzt werden kann, sondern höchstens der vierte, dann auch der achte Theil.

Die bisher übliche Formel der Melanurensäure

$$C_3N_4H_4O_2 = C_3N_3\begin{matrix}(OH)_2\\NH_2\end{matrix}$$

(Monoamid der Cyanursäure)

scheint somit diesem Verhalten zu widersprechen; die verdoppelte Formel: $C_6N_8H_8O_4$ trägt den Thatsachen besser Rechnung.

Demgemäss wird das Schema für die Reihe der neutralen melanurensauren Salze durch folgende Formel ausgedrückt:

$$C_6N_8H_6M^I{}_2O_4.$$

Das allgemeine Symbol der sauren melanurensauren Salze ist dann:

$$C_6N_8H_7M^IO_4.$$

Die neutralen Salze entstehen durch Auflösen der Melanurensäure in den Lösungen der betreffenden Basen; resp. durch Fällen des melanurensauren Natrons mittels der betreffenden Salze.

Die sauren Salze, von denen ich allerdings bis jetzt nur das Natron-, Kali-, Ammon- und Silbersalz darstellen konnte, entstehen auf verschiedenem Wege; das Kali- und Natronsalz durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösungen

der neutralen Salze; das Ammonsalz durch Lösen von Melanurensäure in verdünntem Ammoniak, und das Silbersalz durch Lösen von melanurensaurem Silber in Ammoniak.

Neutrales melanurensaures Natron.
$C_6N_8H_6Na_2O_4 + 6\,H_2O$.

Behufs Darstellung des neutralen melanurensauren Natrons löst man reine Melanurensäure in verdünnter Natronlauge auf, dampft ein und lässt auskrystallisiren. Meist erhält man das Salz als weisse krystallinische Masse, manchmal auch in kleinen, compacten Krystallen. Dasselbe enthält 6 Mol. Krystallwasser, welches bei 100° entweicht. In Wasser ist das Salz ziemlich leicht löslich, in Alkohol oder Aether dagegen nicht, es kann aus seiner wässerigen Lösung durch Alkohol als weisse, gelatinöse Masse gefällt werden.

Analyse des Salzes:

1,3195 Grm. melanurensaures Natron ergaben, bei 110° getrocknet, einen Gewichtsverlust von 0,3525 = 26,72 %.

0,7384 Grm. gaben, mit conc. Schwefelsäure abgedampft und schwach geglüht, 0,2539 Grm. Na_2SO_4 = 0,1109 Grm. Na_2O = 15,02 % Na_2O.

Berechnet auf $C_6N_8H_6Na_2O_4 + 6\,H_2O$		Gefunden:
H_2O	26,48 %	26,72 %
Na_2O	15,2 %	15,02 %

Bei der Darstellung des neutralen melanurensauren Natrons schieden sich in einigen Fällen, wenn die heisse Lösung ein wenig abgekühlt war, daraus dünne, mehrere Millimeter lange Nadeln aus. Ich vermuthete, dass diese Krystalle einen anderen Wassergehalt zeigen würden, und filtrirte sie deswegen ab, um sie zu analysiren. Jedoch ergab die Analyse das überraschende Resultat, dass sie nur halb soviel Natrium enthielten als das neutrale melanurensaure Natron.

Dieses Salz war das

Saure melanurensaure Natron.
$C_6N_8H_7NaO_4 + 5\,H_2O$.

Da auf die angegebene Weise nur sehr geringe Mengen dieses Salzes erhalten werden konnten, so wurde nach einer

vortheilhafteren Darstellungsmethode gesucht. Dieser Zweck wurde durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösung des neutralen Salzes erreicht.

Dabei scheidet sich ein Salz in schönen weissen Nadeln aus, wodurch oft die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt. Uebrigens kann man je nach Umständen das Salz auch in schönen glänzenden Blättchen mit 2 Mol. Krystallwasser erhalten, jedoch gelang es nicht, obwohl bald mit heisser, bald mit kalter Lösung gearbeitet wurde, willkürlich das eine oder andere Salz zu bereiten. Einmal sogar entstand ein Salz mit 16,2 % H_2O, ein anderes Mal mit 13,00 % H_2O, ein drittes Mal mit 11,92 % H_2O, was 3 Mol., $2^1/_2$ und 2 Mol. Krystallwasser entspricht.

Die Analysen dieser verschiedenen Salze ergaben:

1,3640 Grm. des in Nadeln krystallisirenden Salzes verloren bei 120° 0,3179 Grm. an Gewicht, ergaben also einen Verlust von 23,40 %.

0,6432 Grm. des Salzes mit conc. Schwefelsäure abgedampft ergaben 0,1228 Grm. Na_2SO_4 = 0,0536 Grm. Na_2O = 8,33 % Na_2O.

Berechnet auf $C_6N_8H_7NaO_4 + 5H_2O$		Gefunden:
H_2O	24,4 %	23,4 %
Na_2O	8,43 %	8,33 %

Die leichte Zersetzlichkeit der Krystalle, die schon beim Liegen an der Luft Wasser verlieren, erklärt den zu niedrig gefundenen Wassergehalt.

0,8316 Grm. einer anderen Darstellung gaben 0,1347 Grm. H_2O ab, = 16,2 % H_2O.

0,3318 Grm. des Salzes, mit conc. H_2SO_4 abgedampft, gaben 0,0717 Grm. Na_2SO_4 — 0,0313 Grm. Na_2O = 9,43 % Na_2O.

Berechnet auf $C_6N_8H_7NaO_4 + 3H_2O$		Gefunden:
H_2O	16,2 %	16,2 %
Na_2O	9,34 %	9,43 %

0,6306 Grm. des mit $2^1/_2$ Mol. H_2O krystallisirenden Salzes gaben 0,0794 Grm. H_2O ab, = 13,0 % H_2O.

Berechnet auf $C_6N_8H_7NaO_4 + 2^1/_2 H_2O$		Gefunden:
H_2O	13,5 %	13,0 %

0,8962 Grm. des in Blättchen krystallisirenden Salzes gaben 0,107 Grm. H_2O ab, = 11,92 %.

Berechnet auf $C_6N_8H_7NaO_4 + 2H_2O$		Gefunden:
H_2O	11,47 %	11,92 %

Bei der Darstellung des Salzes muss man einige Vorsichtsmassregeln beobachten. Man verfährt am besten so, dass man Kohlensäure etwa eine halbe Stunde lang in eine kochende Lösung von melanurensaurem Natron einleitet, den Krystallbrei, der sich beim Erkalten ausscheidet, absaugt und mit so wenig als möglich kaltem Wasser auswäscht. Hat man dagegen die blättrigen Krystalle erhalten, so sammelt man dieselben am besten auf einem Faltenfilter.

Das Salz ist in Wasser nicht löslich; es zersetzt sich zum Theil damit, doch gelang es mir nicht, eine glatte Zerlegung in Melanurensäure und neutrales Salz herbeizuführen.

Neutrales melanurensaures Kali.
$C_6N_8H_6K_2O_4$.

Das neutrale melanurensaure Kali wird auf dieselbe Weise, wie das analoge Natronsalz, durch Auflösen von Melanurensäure in verdünnter Kalilauge dargestellt. Aus der überschüssigen Kalilauge fällt es als weisses Pulver aus; umkrystallisirt bildet es etwas gelblich gefärbte, kugelige Aggregate von rhombischen Pyramiden. Es krystallisirt ohne Krystallwasser, ist in Wasser ziemlich leicht, nicht aber in Alkohol oder Aether löslich.

Die Analyse ergab:

0,4202 Grm. des Salzes gaben 0,2240 Grm. K_2SO_4 = 0,1207 Grm. K_2O = 28,6 % K_2O.

	Berechnet auf $C_6N_8H_6K_2O_4$	Gefunden:
K_2O	28,3 %	28,6 %.

Saures melanurensaures Kali.
$C_6N_8H_7KO_4$.

Das saure melanurensaure Kali entsteht durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösung des neutralen Salzes. Jedoch ist die Reindarstellung des Salzes mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, die ich noch nicht gänzlich zu überwinden vermochte. Die Kohlensäure scheidet zwar, in eine heisse Lösung von neutralem melanurensaurem Kali eingeleitet, ein in schönen Nadeln krystallisirendes Salz ab, das aber mit Wasser sich sofort zersetzt, und deswegen gar

nicht ausgewaschen werden darf. Daher kommt es, dass die Kalibestimmung eine wesentliche Differenz von der berechneten zeigt, aber gleichwohl keinen Zweifel darüber lässt, dass ich das gesuchte Salz unter den Händen hatte. Dasselbe bildet, wenn es aus der heissen Lösung krystallisirt, feine, büschelförmig vereinigte Nadeln, die oft die Grösse von einigen Millimetern erreichen.

Die Bestimmung des Kalis in einem mit Filtrirpapier möglichst abgepressten und dann getrockneten Product ergab:

0,2350 Grm. des Salzes gaben 0,0758 Grm. K_2SO_4 = 0,04099 Grm. K_2O = 17,44 % K_2O.

Berechnet auf $C_6N_8H_7KO_4$		Gefunden:
K_2O	16,0 %	17,44 %.

Neutrales melanurensaures Ammon.

$$C_6N_8H_6(NH_4)_2O_4 + 5\,H_2O.$$

Das neutrale melanurensaure Ammon entsteht durch Auflösen von Melanurensäure in sehr concentrirtem Ammoniak und krystallisirt beim Erkalten aus dieser Lösung in feinen Nadeln des monoklinen Systems. Dieselben zerfallen an der Luft zu einem zarten, weissen Pulver und verlieren hierbei neben Wasser auch einen Theil ihres Ammoniaks. Durch Trocknen bei 100° wird die Gesammtmenge des Wassers und Ammoniaks ausgetrieben, und reine Melanurensäure bleibt zurück. Die Unbeständigkeit der Krystalle des Ammonsalzes zeigt sich schon darin, dass sie sich beim Stehenlassen mit der Mutterlauge unter Bildung der compacten Krystalle des sauren Salzes zersetzten. Bringt man die Nadeln mit reinem Wasser zusammen, so zerfallen sie nach einigen Minuten zu einem weissen Pulver, das aus mikroskopisch kleinen, rhombischen Tafeln besteht.

Die Analyse des Salzes machte, eben wegen seiner leichten Zersetzlichkeit, einige Schwierigkeiten; doch ist es mir gelungen, die Zusammensetzung desselben mit genügender Sicherheit festzustellen.

Ich löste reine Melanurensäure in conc. Ammoniak auf, saugte nach einigen Stunden die ausgeschiedenen Nadeln

ab, wusch sofort 4—5 Mal mit absolutem Alkohol nach und verdrängte diesen durch absoluten Aether. Hierauf wurden die Krystalle getrocknet, bis der Geruch nach Aether verschwunden war, und die zur Analyse nöthigen Mengen abgewogen.

Eine Quantität wurde über titrirter Schwefelsäure einige Tage stehen gelassen, der Gewichtsverlust so wie das entwickelte Ammoniak bestimmt, dann die Substanz mit Natronlauge übergossen und wiederum über titrirter Schwefelsäure stehen gelassen, um auch das nunmehr entwickelte Ammoniak zu bestimmen.

Auf 2,7165 Grm. der nadelförmigen Krystalle wurden 7,8 Ccm. Normalschwefelsäure zur Neutralisation des entwickelten Ammoniaks verbraucht, = 0,1326 Grm H_3N = 4,89 %.

Dieselbe Menge hatte während des Stehens über titrirter Schwefelsäure 0,3954 Grm. an Gewicht verloren, = 14,56 %. Mit Natronlauge versetzt, gab die Substanz noch eine Quantität Ammoniak aus, die durch 7,1 Ccm. Normalsäure neutralisirt wurde, = 0,1287 Grm. NH_3 = 4,74 % NH_3.

Aus diesen Daten berechnet sich die Formel

$$C_6N_8H_6(NH_4)_2O_4 + 5\,H_2O.$$

Die Zsrsetzungen, welche bei der Analyse stattfanden, werden versinnlicht durch die Gleichungen:

I. $C_6N_8H_6(NH_4)_2O_4 + 5\,H_2O = (C_6N_8H_7(NH_4)O_4 + 3\,H_2O) + H_3N + 2\,H_2O.$

II. $C_6N_8H_7(NH_4)O_4 + 2\,NaHO = C_6N_8H_6Na_2O_4 + H_3N + H_2O.$

		Berechnet:	Gefunden:
Gleichung I	H_3N	4,48 %	4,89 %
	Verlust	13,95 %	14,56 %
Gleichung II	H_3N	4,48 %	4,74 %

Um die Richtigkeit der Formel noch genauer zu prüfen, wurden folgende Bestimmungen vorgenommen:

0,4857 Grm. verloren, bei 120° getrocknet, 0,1447 Grm. = 30,13 % an Gewicht.

0,3963 Grm. lieferten nach dem Stehenlassen über verdünnter Salzsäure 0,3290 Grm. $PtCl_4 . 2\,H_4NCl$ = 0.02598 Grm. NH_3 = 8,21 % NH_3.

Berechnet auf $C_6N_8H_6(NH_4)_2O_4$		Gefunden:
Gesammtverlust:	30,27 %	30,13 %
Gesammtmenge des H_3N:	8,95 %	8,21 %

Saures melanurensaures Ammon.
$C_6N_8H_7(NH_4)O_4 + 1^1/_2 H_2O$.

Das saure, melanurensaure Ammon bildet je nach der Darstellungsmethode gelblich-weisse Krystallkörner, oder ein weisses krystallinisches Pulver, das aus mikroskopisch kleinen Krystallblättchen des rhombischen Systems besteht. Das in Krystallkörnern gewonnene Salz enthält $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser, welches zugleich mit 1 Mol. Ammoniak beim Erhitzen auf 100° entweicht, unter Zurücklassung von reiner Melanurensäure. Man erhält das Salz in der körnigen Modification durch Erkalten einer Auflösung von Melanurensäure in verdünntem Ammoniak, resp. durch längeres Stehen der Nadeln des neutralen Salzes mit der Mutterlauge.

Als krystallinisches Pulver gewinnt man es dadurch, dass man das neutrale Salz an der Luft zerfallen lässt.

Das saure melanurensaure Ammon ist das am besten characteriirisirte saure Salz der Melanurensäure, ich habe deswegen die Analyse auf alle Bestandtheile ausgedehnt.

1,0780 Grm. verloren bei 100° 0,1499 Grm. an Gewicht, = 13,98 %.

1,6292 Grm. verloren bei 120° 0,2400 Grm. an Gewicht, = 14,74 %.

1,6562 Grm., mit NaHO über Normalschwefelsäure stehen gelassen, neutralisirten 6,0 Ccm. derselben; dies entspricht 0,1020 Grm. NH_3 = 6,05 %.

0,3185 Grm. gaben bei 17° und 738 Mm. Barometerstand 121,7 Ccm. N = 0,1354 Grm. N = 42,52 % N.

0,1809 Grm. gaben bei 27° und 754 Mm. Barometerstand 66,2 Ccm. N = 0,07104 Grm. N = 42,07 %.

0,3456 Grm gaben mit CuO und vorgelegter Kupferspirale verbrannt 0,1626 Grm. H_2O = 0,01807 Grm. H = 5,23 % H, und ferner 0,2918 Grm. CO_2 = 0,0796 Grm. C = 23,06 % C.

0,4020 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,1928 Grm. H_2O = 0,0214 Grm. H = 5,03 % H und 0,3451 Grm. CO_2 = 0,09411 Grm. C = 23,41 % C.

Zusammenstellung der Resultate:

Berechnet auf		Gefunden:			
$C_6N_8H_7(NH_4) . O_4 = 1^1/_2 H_2O$		I	II	III	
Verlust (100°—120°)	14,67 %	13,98 %	14,74 %	—	
H_3N	5,67 %	—	—	6,05 %	
		IV	V	VI	VII
N	42,00 %	42,52 %	42,07 %	—	—
C	23,4 %	—	—	23,06 %	23,41 %
H	4,7 %	—	—	5,23 %	5,03 %

Melanurensaurer Kalk.
$C_6N_8H_6CaO_4$.

Derselbe wird durch längeres Kochen von Melanurensäure mit Kalkhydrat dargestellt. Aus der filtrirten Lösung scheidet sich das in kaltem Wasser fast unlösliche Salz in sehr schönen, wohl ausgebildeten Prismen oder in büschelförmig vereinigten Nadeln ab.

Die Bestimmung des Krystallwassers führte zu keinem entscheidenden Resultate, da dasselbe zum Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur entweicht. Um alles Krystallwasser auszutreiben, muss man bis 150° erhitzen.

1,0198 Grm. gaben, bei 150° getrocknet, 0,3126 Grm. H_2O ab, = 30,65 % H_2O.

1,0774 Grm. einer anderen Darstellung gaben bei 150° 0,3470 Grm. H_2O ab, = 31,94 % H_2O.

Berechnet auf:		Gefunden:	
$C_6N_8H_6CaO_4$	$+ 7\ H_2O$ 30,00 %	I	II
	$+ 7^1/_2 H_2O$ 31,47 %	30,65 %	31,94 %
	$+ 8\ H_2O$ 32,9 %		

0,7334 Grm. des bei 150° getrockneten Salzes gaben mit H_2SO_4 abgedampft und gelind geglüht 0,3444 Grm. $CaSO_4$ = 0,1438 Grm. CaO = 19,32 % CaO.

0,9565 Grm. des Salzes mit 30,65 % H_2O gaben, mit H_2SO_4 abgedampft, 0,3189 Grm. $CaSO_4$ = 0,1300 Grm. CaO = 12,80 % CaO, auf trockene Substanz berechnet 19,89 % CaO.

	Berechnet auf $C_6N_8H_6CaO_4$	Gefunden: I	II
CaO	19,61 %	19,32 %	19,89 %

Melanurensaurer Baryt.
$C_6N_8H_6BaO_4 + 2^1/_2H_2O$.

Der melanurensaure Baryt wird dargestellt durch Auflösen von Melanurensäure in starkem Barytwasser unter längerem Kochen. Aus der heissen Lösung scheiden sich beim Erkalten feine Büschel von Krystallnadeln ab; einmal erhielt ich statt ihrer schöne, glänzende Blättchen, die dieselbe Zusammensetzung wie die Nadeln zeigten. Da das Salz schon bei gewöhnlicher Temperatur Wasser verlor, so wurde auf eine genaue Krystallwasserbestimmung verzichtet. Das bei 100° getrocknete Salz zeigte einen constanten Ge-

halt an Krystallwasser, welches erst bei 150° vollständig entwich, und einer Menge von $2^1/_2$ Mol. entsprach.

0,9289 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes, auf 150° erhitzt, verloren 0,0979 Grm. H_2O = 10,54 % H_2O.

0,3198 Grm. desselben Salzes mit H_2SO_4 eingedampft und geglüht gaben 0,1721 Grm. $BaSO_4$ = 0,1131 Grm. BaO = 35,34 % BaO.

Berechnet auf $C_6N_3H_6BaO_4 + 2^1/_2H_2O$:		Gefunden:
H_2O	10,32 %	10,54 %
BaO	35,10 %	35,34 %

Melanurensaure Salze der schweren Metalle.

Die löslichen Salze der schweren Metalle geben mit melanurensaurem Natron sämmtlich Fällungen; diejenigen Basen, die sonst gefärbte Salze liefern, bilden nur wenig gefärbte Niederschläge; die Salze der übrigen Metalle sind vollkommen farblos.

Das Eisenoxydulsalz, erhalten durch Fällung von Eisenvitriollösung mit melanurensaurem Natron, bildet einen voluminösen Niederschlag, der sich sofort dunkel färbt.

Das Eisenoxydsalz entsteht beim Fällen von Eisenchlorid mit melanurensaurem Natron. Es bildet einen hellgelben, äusserst feinkörnigen Niederschlag, der für die Melanurensäure characterisch ist.

Das Blei, Quecksilber-, Zink- und das Zinnsalz sind weisse Niederschläge ohne besonders characteristische Eigenschaften.

Das Kupfersalz ist ein hellgrünes, in Ammoniak mit blauer Farbe lösliches Pulver. Aus der ammoniakalischen Lösung liess sich kein Kupferoxydammonsalz isoliren.

0,3398 Grm. des Salzes gaben 0,0868 Grm. CuO = 25,55 %.

Berechnet auf $C_6N_8H_6CuO_4$:		Gefunden:
CuO	25,01 %	25,55 %.

Das Nickelsalz stellt ein hellgrünes, fast weisses Pulver dar, das in Ammoniak leicht zu einer blauen Flüssigkeit löslich ist. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab noch einen Wassergehalt, der 2 Mol. H_2O entsprach.

0,1785 Grm des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0379 Grm. NiO = 21,29 %.

Berechnet auf $C_6N_8H_6NiO_4 + 2H_2O$:		Gefunden:
NiO	21,45 %	21,29 %.

Das Cobaltsalz ist ein ultramarinblaues Pulver, das sich in Ammoniak mit rother Farbe löst. Die Analyse ergab:

0,3462 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0842 Grm. CoO = 24,32 % CoO.

	Berechnet auf $C_6N_8H_6CoO_4$:	Gefunden:
CoO	23,92 %	24,32 %

Neutrales melanurensaures Silber.

$C_6N_8H_6Ag_2O_4$.

Von besonderem Interesse unter den melanurensauren Salzen der schweren Metalle sind die Silbersalze; es gelang, ein saures und ein neutrales Silbersalz zu gewinnen.

Letzteres erhält man als einen erst voluminösen, dann beim Erhitzen krystallinisch werdenden Niederschlag, wenn man neutrales melanurensaures Natron mit salpetersaurem Silber fällt.

Das trockene Salz stellt ein weisses, lockeres Pulver dar, welches, längere Zeit auf 120° erhitzt, immer noch 1 Mol. Wasser enthält, höher erhitzt, aber sich schwärzt.

Die Silberbestimmung ergab:

0,2514 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 0,1107 Grm. Ag, = 44,04 % Ag.

	Berechnet auf $C_6N_8H_6Ag_2O_4 + H_2O$.	Gefunden:
Ag	44,3 %	44,04 %

Saures melanurensaures Silber.

$C_6N_8H_7AgO_4 + 1^1/_2H_2O$.

Das saure melanurensaure Silber erhält man durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung von Melanurensäure mit salpetersaurem Silber und Kochen der mit viel conc. Ammoniak versetzten Flüssigkeit bis zur Wiederauflösung des entstandenen Niederschlages. Aus dem etwas eingeengten Filtrat scheidet sich das saure Salz in Krusten ab. Lufttrocken, sowie bei 100° getrocknet enthält es $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser, bei höherer Temperatur schwärzt es sich.

Die Analyse ergab:

0,4460 Grm. des Salzes lieferten, mit CuO und vorgelegter Kupferspirale verbrannt, 0,1196 Grm. H_2O = 0,0133 Grm. H = 2,98 % H, und 0,3007 Grm. CO_2 = 0,08185 Grm. C = 18,34 %.

0,2710 Grm. melanurensaures Silber ergaben bei 22° und 758 Mm. Barometerstand 69,8 Ccm. N = 0,7836 Grm. N = 28,75 %.

0,2010 Grm. des Salzes hinterliessen beim Glühen 0,0554 Grm Ag = 27,56 % Ag.

Zusammenstellung der Resultate:

	Berechnet auf:	Gefunden:		
	$C_8N_8H_7AgO_4 + 1^1/_2H_2O$	I	II	III
C	18,47 %	18,34 %	—	—
H	2,56 %	2,98 %	—	—
N	28,2 %	—	28,75 %	—
Ag	27,69 %	—	—	27,65 %.

Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Melanurensäure.

Ein treffliches Mittel, die Constitution der Melanurensäure zu erforschen, hätte das Studium ihrer Aether abgeben können. Leider ist es mir auf keine Weise gelungen, solche darzustellen; weder die Destillation des melanurensauren Natrons mit aetherschwefelsaurem Kali, noch das Erhitzen der Melanurensäure oder des melanurensauren Silbers mit Jodaethyl, Bromaethyl, Acetylchlorid, Chlorkohlensäureäther, unter gewöhnlichem Druck sowohl wie im geschlossenen Rohr auf 200° ergaben trotz vielfach abgeänderter Versuchsbedingungen Derivate der Melanurensäure.

Da dieser Weg, einen Aufschluss über die Constitution der Melanurensäure zu erhalten, zu keinem Resultate führte, so studirte ich die Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf die Säure, in der Erwartung, das in derselben vorhandene Hydroxyl durch Chlor zu substituiren.

10 Grm. scharf getrocknete Melanurensäure wurden mit 100 Grm. Fünffach-Chlorphosphor am Rückflusskühler im Oelbad 12 Stunden lang erhitzt. Die Masse verflüssigte sich, und es entstand eine Lösung des Products in Phosphoroxychlorid, welche beim Erkalten erstarrte. Um aus derselben das etwa gebildete Chlorid zu isoliren, kochte ich das Product mit Petroleumäther aus, filtrirte denselben und destillirte ihn bis auf einen geringen Rest ab. Ich erhielt aus der rückständigen Flüssigkeit eine geringe Menge dünner, glänzender Blättchen, die einen penetranten Geruch besassen

und die Augen heftig zu Thränen reizten. Sie liessen sich sublimiren, der Schmelzpunkt der so erhaltenen Krystalle war 144°.

Da ich auf dem angegebenen Wege trotz vielfacher Wiederholungen der Operation immer nur sehr wenig Substanz erhielt, suchte ich nach einem anderen Verfahren, die Krystalle zu isoliren, und es gelang mir schliesslich, eine Methode zu finden, die wenig zu wünschen übrig lässt.

Das flüssige Product obiger Reaction wurde abdestillirt, bis der Rückstand dickflüssig zu werden begann; das Uebergegangene wurde noch einmal destillirt, und das Destillat in 3 Fractionen, und zwar das bis 120°, das von 120°—190° und von 190°—270° Uebergehende, aufgefangen. Die erste Fraction blieb beim Erkalten flüssig, die zweite erstarrte zum Theil, die dritte wurde vollständig fest.

Von der zweiten wurde das Flüssige so gut als möglich abgegossen, durch Erwärmen der feste Rückstand geschmolzen, mit der dritten Fraction vereinigt und noch einmal fractionirt. Das von 180°—250° Uebergehende wurde gesondert aufgefangen, nach dem Erstarren in absolutem Aether gelöst und auskrystallisiren gelassen. Die Krystalle wurden mit Filtrirpapier getrocknet, und ein Theil davon für die Analyse noch einmal zwischen zwei Uhrgläsern sublimirt.

Der Schmelzpunkt des Sublimats war wiederum 144°. Da der Schmelzpunkt des festen Chlorcyans (Cyanurchlorids) bei 145° liegt, so vermuthete ich, dass das Product mit diesem Körper identisch wäre. In der That bestätigte die Analyse meine Annahme.

0,2084 Grm. der sublimirten Substanz gaben mit Kalk geglüht 0,4862 Grm. AgCl = 0,1202 Grm. Cl = 57,68 % Cl.

	Berechnet auf $C_3N_3Cl_3$:	Gefunden:
Cl	57,7 %	57,68 %.

Ferner wurde die Identität der Substanz mit Cyanurchlorid noch nachgewiesen durch Ueberführung derselben in Cyanursäure. Dieselbe krystallisirte aus der eingeengten Lösung der Substanz in Wasser in schönen Nadeln aus, die mit Kupferoxydammoniak den characteristischen violetten

Niederschlag gaben. Ausser Cyanursäure und Salzsäure war kein anderes Product entstanden, wovon ich mich noch besonders überzeugte.

Ich habe noch viele andere Versuche angestellt, um über die Constitution der Melanurensäure einigen Aufschluss zu erhalten, jedoch ohne Erfolg. Chlor, Brom, rauchende Jodwasserstoffsäure vermochten nicht, auf die Melanurensäure irgendwie einzuwirken. Ebensowenig führte Erhitzen mit Zinkstaub, Reductionsversuche mit Natrium, mit Zinn und Salzsäure zu einem befriedigenden Resultate. Uebermangansaures Kali in saurer Lösung giebt Cyanursäure, sonst aber kein weiteres Zersetzungsproduct.

Um festzustellen, wie der Stickstoff, der beim Kochen mit Alkalien als Ammoniak austritt, im Molekül der Melanurensäure fungirt, versuchte ich mittels Natriumalkoholat eine der erwähnten Zersetzung analoge Reaction herbeizuführen, in der Hoffnung, dass, je nachdem der Stickstoff als Amid, Imid oder Nitril vorhanden ist, Aethylamin, Diäthylamin oder Triäthylamin entstehen könnten; doch auch diese Versuche sind noch zu keinem befriedigenden Ergebniss gelangt. Ebenso wenig hatte ich Erfolg, als ich an Stelle des Natriumalkoholates Phenolnatrium verwendete. Auch mit Phenylhydrazin habe ich weder Additions- noch Condensationsproducte erhalten können.

Die Hauptresultate der vorstehenden Arbeit lassen sich in folgenden Sätzen zusammen fassen:

1) Die Melanurensäure bildet sowohl mit Säuren als auch mit Basen wohl characterisirte Salze, von denen die ersteren ziemlich unbeständig sind. Der Character als Säure ist demnach stärker ausgeprägt, als die basischen Eigenschaften der Melanurensäure.

2) Die Melanurensäure ist eine zweibasische Säure; ihr kommt mit grosser Wahrscheinlichkeit die Zusammensetzung: $C_6N_8H_8O_4$ zu; die eine Reihe der Metallsalze hat die allgemeine Zusammensetzung:

$$C_6N_8H_6M_2^{I}O_4 \text{ (neutrale Salze),}$$

die andere

$$C_6N_8H_7M^{I}O_4 \text{ (saure Salze).}$$

3) Die Melanurensäure reagirt auf Fünffach-Chlorphosphor unter Bildung von Phosphoroxychlorid und Cyanurchlorid.

4) Gegen sonstige Agentien verhält sich die Säure sehr indifferent.

Am Schlusse vorstehender Arbeit ergreife ich mit Freuden die Gelegenheit, allen meinen hochverehrten Herren Lehrern für das während meiner Studienzeit mir bewiesene Wohlwollen verbindlichst zu danken. Besonders fühle ich mich zu Dank verpflichtet Herrn Professor v. Meyer gegenüber, der mir während meiner Arbeiten im hiesigen Universitätslaboratorium immerdar in freundlichster Weise rathend und helfend zur Seite gestanden hat.

VITA.

Ich, Emil Max Striegler, Sohn des Gutsbesitzers E. H. Striegler in Sömnitz bei Oschatz, wurde geboren am 5. November 1862 zu Sömnitz. Meinen ersten Unterricht erhielt ich in der Volksschule zu Schrebitz, und zwar verblieb ich dort von Ostern 1868 bis Ostern 1875. Von da ab besuchte ich das Realgymnasium zu Döbeln von Quinta bis Oberprima. Ostern 1882 verliess ich dasselbe mit dem Zeugniss der Reife, um mich an der Universität Leipzig dem Studium der Chemie zu widmen. Ich hörte hier die Vorlesungen der Herren Professoren Kolbe, Schenk, Leukart, Zirkel, Hankel, Wiedemann, E. v. Meyer, Weddige, Carstanjen, Roscher; besuchte die chemischen Practica der Herren Professoren: Knop, Kolbe und E. v. Meyer, sowie das botanische Practicum des Herrn Professor Schenk.